

no 2nd step

DERWENT-ACC-NO: 1997-508682

DERWENT-WEEK: 199747

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Synthesis of carbonate type hydrocalumite - comprises mixing and reacting calcium hydroxide and suspension of alkali aluminate and carbonate, used e.g. as anionic adsorbent, resin additives

PATENT-ASSIGNEE: DENKI KAGAKU KOGYO KK[ELED]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0053257 (March 11, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 09241019 A	September 16, 1997	N/A	009	C01F 007/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 09241019A	N/A	1996JP-0053257	March 11, 1996

INT-CL (IPC): B01J020/08, C01F007/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09241019A

BASIC-ABSTRACT:

Synthesis of carbonate type hydrocalumite is comprises mixing and reacting calcium hydroxide and a suspension of an alkali aluminate and carbonate.

Also claimed is an alternative synthesis of carbonate type hydrocalumite, comprising mixing and reacting calcium hydroxide and a suspension of aluminium hydroxide and a carbonate, calcium hydroxide and a suspension of aluminium hydroxide, an alkali metal hydroxide, and carbonate, or calcium hydroxide and a suspension of aluminium oxide, an alkali metal hydroxide, and carbonate.

Also claimed are carbonate type hydrocalumites synthesised by the above-claimed syntheses.

Also claimed are adsorbents which contain the above-claimed hydrocalumites as an effective component or which contain as an effective component prods. obtained through the heat treatment of the above-claimed hydrocalumites or their precursors at 100-500 deg. C.

USE - The carbonate type hydrocalumite can be used as an antacid, additive to rubbers, anion adsorbent, and additive to resins.

ADVANTAGE - Carbonate type hydrocalumite can be obtained efficiently in a short time.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: SYNTHESIS CARBONATE TYPE COMPRISE MIX REACT CALCIUM HYDROXIDE
SUSPENSION ALKALI ALUMINATE CARBONATE ANION ADSORB RESIN ADDITIVE

DERWENT-CLASS: A60 B06 E33 J01

CPI-CODES: A08-M; B05-A01B; B05-C04; E34-C03; E34-D03; J01-D01;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M2 *01*

Fragmentation Code

A220 A313 A940 C101 C106 C108 C530 M411 M720 M903

N200 N513 N514 P734 Q130 Q431

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A220 A313 A940 C101 C106 C108 C530 M411 M720 M903

N200 N513 N514 P734 Q130 Q431

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1502S; 1544S ; 2020S

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; H0124*R

Polymer Index [1.2]

018 ; ND00

Polymer Index [1.3]

018 ; D00 Ca 2A C* 4A Al 3A O* 6A ; A999 A522 A486 ; A999 A555 A486

; A999 A759 ; L9999 L2379*R ; L9999 L2835 ; N9999 N6177*R

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1997-162054

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241019

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 F 7/00			C 0 1 F 7/00	C
B 0 1 J 20/08			B 0 1 J 20/08	C

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-53257

(22) 出願日 平成8年(1996)3月11日

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 盛岡 実

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

(54) 【発明の名称】 炭酸型ハイドロカルマイトの合成方法

(57) 【要約】

【課題】 有用な高純度の炭酸型ハイドロカルマイトを短時間で効率良く合成できる合成方法を提供すること。

【解決手段】 アルミン酸アルカリ塩又は水酸化アルミニウムと、炭酸塩とを混合した懸濁液に、また、水酸化アルミニウム又は酸化アルミニウム、アルカリ金属水酸化物、及び炭酸塩を混合した懸濁液に、水酸化カルシウムを混合して反応させる炭酸型ハイドロカルマイトの合成方法を、また、合成された炭酸型ハイドロカルマイトを、さらには、該炭酸型ハイドロカルマイトを、また、該炭酸型ハイドロカルマイト又はその前駆体を100～500℃で加熱して得た熱処理物を有効成分とする吸着剤を構成とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミン酸アルカリ塩と炭酸塩とを混合した懸濁液と、水酸化カルシウムとを混合して反応させることを特徴とする炭酸型ハイドロカルマイトの合成方法。

【請求項2】 水酸化アルミニウムと炭酸塩とを混合した懸濁液と、水酸化カルシウムとを混合して反応させることを特徴とする炭酸型ハイドロカルマイトの合成方法。

【請求項3】 水酸化アルミニウム、アルカリ金属水酸化物、及び炭酸塩を混合した懸濁液と、水酸化カルシウムとを混合して反応させることを特徴とする炭酸型ハイドロカルマイトの合成方法。

【請求項4】 酸化アルミニウム、アルカリ金属水酸化物、及び炭酸塩を混合した懸濁液と、水酸化カルシウムとを混合して反応させることを特徴とする炭酸型ハイドロカルマイトの合成方法。

【請求項5】 請求項1～4のうちの1項記載の炭酸型ハイドロカルマイトの合成方法で合成された炭酸型ハイドロカルマイト。

【請求項6】 請求項5記載の炭酸型ハイドロカルマイトを有効成分とする吸着剤。

【請求項7】 請求項5記載の炭酸型ハイドロカルマイト又はその前駆体を100～500℃で加熱して得た熱処理物を有効成分とする吸着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸を中和したり不活性化する制酸剤、ゴム添加剤、アニオン吸着剤、及び樹脂添加剤等として有用な炭酸型ハイドロカルマイトの合成方法、その炭酸型ハイドロカルマイト、及びそれを用いた吸着剤に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】現在、制酸剤、ゴム添加剤、アニオン吸着剤、及び樹脂添加剤として有用な無機化合物としてハイドロタルサイト類が実用化されている。ハイドロタルサイト類は、化学式 $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ で示される無機層状化合物であり、優れた酸吸着能力とアニオン吸着能力とを有する化合物であることが知られている（宮田繁雄；セッコウと石灰；No.187,p333～339,1983、特公昭48-8394号公報、及び特開昭61-115089号公報等）。しかしながら、ハイドロタルサイト類は極めて高価な材料であり、これに代わる安価な材料の開発が待たれているのが現状である。

【0003】一方、ハイドロタルサイト類と類似した無機層状化合物として、化学式 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaX_{2/n} \cdot nH_2O$ （ただし、Xは1価又は2価のアニオンであり、mはアニオンの価数を示し、nは整数で20以下である）で示されるハイドロカルマイト類が知られている（BUTTLER F.G.et al；Journal of The American Ceramic Societ

y；Vol.42,No.3,p121～126,1959）。ハイドロカルマイト類としては、前記Xの種類によって、硝酸型、亜硝酸型、及び炭酸型等があり、工業的な有益性はハイドロタルサイト類ほど広範には見いだされていないのが現状である。このうち、硝酸型や亜硝酸型のハイドロカルマイトの合成方法については種々提案されている（特開平4-154648号公報、特開平7-33430号公報、及び特開平7-33431号公報等）。そして、ハイドロカルマイト類の工業的な有益性は、これら硝酸型や亜硝酸型のハイドロカルマイトが鉄筋コンクリート中の鉄筋の防錆を目的に塩素イオン補集剤として提案されているのみである（特開平4-154648号公報）。

【0004】一方、炭酸型ハイドロカルマイトの合成法としては、カルシウムアルミネートと炭酸カルシウムとを水和反応させる方法や、カルシウムアルミネート溶液に水酸化カルシウム溶液と炭酸ナトリウムとを反応させる方法などが提案されている（セメント技術年報15-54やTurriziani,R.and Schippa,G.;Ricerca Sci;27,3654,1957）。しかしながら、カルシウムアルミネートと炭酸カルシウムとを水和反応させる方法では、反応生成物を得るのに8週間もの時間をかけなければならないという課題があった。また、カルシウムアルミネート溶液に水酸化カルシウム溶液と炭酸ナトリウムとを反応させる方法では、反応生成物の量のごくわずかしき得られないという課題があった。

【0005】本発明者は、鋭意努力を重ねた結果、特定の合成方法により炭酸型ハイドロカルマイトが比較的安価に製造でき、これまで工業的な有益性が見られなかった炭酸型ハイドロカルマイトやその熱処理物がハイドロタルサイトと同様に酸吸着作用やアニオン吸着作用などを有することを発見し本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、アルミン酸アルカリ塩又は水酸化アルミニウムと炭酸塩とを混合した懸濁液と、また、水酸化アルミニウム又は酸化アルミニウム、アルカリ金属水酸化物、及び炭酸塩を混合した懸濁液と、水酸化カルシウムとを混合して反応させることを特徴とする炭酸型ハイドロカルマイトの合成方法であり、これら炭酸型ハイドロカルマイトの合成方法で合成された炭酸型ハイドロカルマイトであり、該炭酸型ハイドロカルマイトを有効成分とする吸着剤であり、該炭酸型ハイドロカルマイト又はその前駆体を100～500℃で加熱して得た熱処理物を有効成分とする吸着剤である。

【0007】以下、本発明を詳しく説明する。

【0008】ハイドロカルマイトとは、化学式 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaX_{2/n} \cdot nH_2O$ （ただし、Xは1価又は2価のアニオンであり、mはアニオンの価数を示し、nは整数で20以下である）で示される化合物を総称するものであるが、本発明においては、Xのアニオンが CO_3^{2-} に限定さ

れるものであり、化学式は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ で示され、カルシウムアルミネートモノカーボネート（ハイドレート）又はカルシウムカルボアルミネートなどとも称されることがある。本発明では、炭酸型ハイドロカルマイト（以下HCCという）を合成する際に生成する不純物の存在は特に限定されるものではなく、例えば、若干の炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、及びカルシウムアルミネート水和物等が副生していても使用可能である。

【0009】本発明で使用するアルミン酸アルカリ塩とは、化学式 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{R}_2\text{O}$ （Rはアルカリ金属、mは、通常、0.5～2程度）で示されるものであり、具体的には、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、及びアルミン酸リチウム等が挙げられ、本発明ではこれらのうちの一種又は二種以上を使用することが可能である。また、アルミン酸アルカリ塩は10モル以下の範囲で結晶水を有するものがあり、本発明ではいずれも使用することが可能である。アルミン酸アルカリ塩の使用量は特に限定されるものではなく、アルミン酸アルカリ塩と炭酸塩とを混合した懸濁液中の CO_3/Al モル比の範囲で使用することが好ましい。アルミン酸アルカリ塩は、通常、0.1～2mol/リットルの濃度で使用する。0.1mol/リットル未満ではHCCの合成量が少なくなり、必ずしも工業的に有益とはいえず、2mol/リットルを越えるような高濃度では反応液の粘性が極めて強くなり、攪拌・混合が困難となる場合がある。

【0010】本発明で使用する水酸化アルミニウムとは、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ や $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と示される化合物を総称するものであり、結晶質又は非晶質のいずれも使用できる。水酸化アルミニウムの使用量は特に限定されるものではなく、水酸化アルミニウムと炭酸塩とを混合した懸濁液中の、また、水酸化アルミニウム、アルカリ金属水酸化物、及び炭酸塩を混合した懸濁液中の CO_3/Al モル比の範囲で使用することが好ましい。水酸化アルミニウムは、通常、0.1～2mol/リットルの濃度で使用する。0.1mol/リットル未満ではHCCの合成量が少なくなり、必ずしも工業的に有益とはいえず、2mol/リットルを越えるような高濃度では、反応液の粘性が極めて強くなり、攪拌・混合が困難となる場合がある。

【0011】本発明では、水酸化アルミニウムとアルカリ金属水酸化物を併用することは、HCCの合成を迅速化する面から好ましく、HCCの合成速度が増加するため合成に費やす時間が削減できる。特に、あらかじめ水酸化アルミニウムを、例えば、30～80℃のアルカリ金属水酸化物の水溶液中に浸漬してから使用することが好ましく、40～60℃のアルカリ金属水酸化物の水溶液中に浸漬してから使用することがより好ましい。

【0012】本発明で使用する酸化アルミニウムは、 Al_2O_3 と示される化合物を総称し、結晶質又は非晶質のいずれの使用も可能であり、工業的には、ボーキサイト、

粘土質物質、及びアルミ残灰等が使用可能である。

【0013】本発明で酸化アルミニウムとアルカリ金属水酸化物を併用することは、HCCの合成を迅速化する面から必要であり、HCCの合成速度が増加するため合成に費やす時間を削減することができる。本発明では、あらかじめ酸化アルミニウムをアルカリ金属水酸化物の水溶液中に浸漬することが好ましい。酸化アルミニウムをアルカリ金属水酸化物の水溶液中に浸漬しないと、HCCの合成速度が極めて緩慢になる場合がある。酸化アルミニウムを浸漬するアルカリ金属水酸化物水溶液の温度は特に限定されるものではないが、通常、30～80℃が好ましく、40～60℃がより好ましい。

【0014】ここで、アルカリ金属水酸化物は特に限定されるものではなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び水酸化リチウム等が挙げられ、これらのうちの一種又は二種以上の使用が可能である。水酸化アルミニウム又は酸化アルミニウムと併用する際のアルカリ金属水酸化物の使用量は特に限定されるものではないが、水酸化アルミニウム又は酸化アルミニウム100重量部に対して、通常、10～200重量部が好ましく、50～150重量部がより好ましい。10重量部未満ではHCCの合成量が少なくなる場合や、未反応の酸化アルミニウムが残存する場合があり、200重量部を越えて使用してもさらなる効果の増大は期待できない。

【0015】本発明で使用する炭酸塩とは、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、及び炭酸カリウムナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、及び重炭酸リチウム等のアルカリ金属重炭酸塩、並びに、炭酸アンモニウムや重炭酸アンモニウムなどのアンモニウム塩等が挙げられ、これらのうちの一種又は二種以上の使用が可能である。また、これらの炭酸塩の中には、無水塩と含水塩があるが、本発明ではいずれも使用可能である。炭酸塩の使用量は特に限定されるものではなく、アルミン酸アルカリ塩又は水酸化アルミニウムと炭酸塩とを混合した懸濁液中の、また、水酸化アルミニウム又は酸化アルミニウム、アルカリ金属水酸化物、及び炭酸塩を混合した懸濁液中の CO_3/Al モル比の範囲で使用することが好ましい。炭酸塩は、通常、0.1～2mol/リットルの濃度で使用する。0.1mol/リットル未満ではHCCの合成量が少なくなり、必ずしも工業的に有益とはいえず、2mol/リットルを越えるような高濃度では、反応液の粘性が極めて強くなり、攪拌・混合が困難となる場合がある。

【0016】本発明で使用する水酸化カルシウムは特に限定されるものではなく、試薬や工業原料など全て使用でき、粉状でもスラリー状でも使用でき、工業的には安価な材料である。本発明では、分散性の面から水酸化カルシウムのスラリーを使用することが好ましい。また、本発明では酸化カルシウムも使用可能であるが、安全性の面から水酸化カルシウムの使用が好ましい。水酸化カ

ルシウムの使用量は特に限定されるものではなく、アルミン酸アルカリ塩又は水酸化アルミニウムと炭酸塩とを混合した懸濁液と、また、水酸化アルミニウム又は酸化アルミニウム、アルカリ金属水酸化物、及び炭酸塩を混合した懸濁液と、水酸化カルシウムとを混合した反応系におけるCa/Alのモル比の範囲で使用することが好ましい。水酸化カルシウムは、通常、0.1～2mol/リットルの濃度で使用する。0.1mol/リットル未満ではHCCの合成量が少なくなり、必ずしも工業的に有益とはいえず、2mol/リットルを越えるような高濃度では反応液の粘性が極めて強くなり、攪拌・混合が困難となる場合がある。

【0017】本発明のHCCの合成方法では、アルミン酸アルカリ塩又は水酸化アルミニウムと炭酸塩とを混合した懸濁液と、また、水酸化アルミニウム又は酸化アルミニウム、アルカリ金属水酸化物、及び炭酸塩を混合した懸濁液と、水酸化カルシウムとを混合して反応させるか、水酸化カルシウムをあらかじめ水に分散させ、スラリー状として混合して反応させることが可能であるが、アルミン酸アルカリ塩又は水酸化アルミニウムと炭酸塩とを、また、水酸化アルミニウム又は酸化アルミニウム、アルカリ金属水酸化物、及び炭酸塩を先に混合して懸濁液を調製し、次いで水酸化カルシウムを混合して反応させることが好ましい。アルミン酸アルカリ塩又は水酸化アルミニウムと水酸化カルシウムとを混合してから炭酸塩を混合して反応させると、また、水酸化アルミニウム又は酸化アルミニウム、アルカリ金属水酸化物、及び水酸化カルシウムを混合してから炭酸塩を混合して反応させると、ハイドロゲネットと呼ばれるカルシウムアルミネート水和物の一種や炭酸カルシウムが生成しやすく、また、炭酸塩と水酸化カルシウムを混合してから、アルミン酸アルカリ塩又は水酸化アルミニウムと、又は、水酸化アルミニウム又は酸化アルミニウムやアルカリ金属水酸化物とを混合して反応させると、炭酸カルシウムが生成しやすく、各々HCCの純度が悪くなる場合がある。

【0018】本発明では、反応温度を30～80℃程度に保つことが好ましく、40～70℃に保つことがより好ましい。反応温度が30℃未満では反応速度が極めて遅く、有益でないばかりか、水酸化カルシウムの残存量が著しく多く、得られるHCCの結晶性も著しく低く、80℃を越えると突沸の危険性が生じる傾向がある。

【0019】さらに、本発明においては、反応後、1時間以上放置して熟成することが好ましく、4時間以上熟成することがより好ましい。熟成を行わない場合は、得られるHCCの結晶性が低く、未反応の水酸化カルシウムが残存する場合がある。

【0020】本発明では、アルミン酸アルカリ塩又は水酸化アルミニウムと、炭酸塩との混合懸濁液、また、水酸化アルミニウム又は酸化アルミニウム、アルカリ金属

水酸化物、及び炭酸塩の混合懸濁液における CO_3/Al モル比は、0.7以下が好ましく、0.5以下がより好ましい。0.7を越えると副生する炭酸カルシウム量が増大する場合がある。

【0021】一方、アルミン酸アルカリ塩又は水酸化アルミニウムと炭酸塩とを混合した懸濁液と、また、水酸化アルミニウム又は酸化アルミニウム、アルカリ金属水酸化物、及び炭酸塩を混合した懸濁液と、水酸化カルシウムとを混合した反応系におけるCa/Alモル比は、4以下が好ましく、2以下がより好ましい。Ca/Alモル比が4を越えると未反応の水酸化カルシウムが残存する場合がある。

【0022】本発明で合成されたHCCはそのままでも吸着剤として使用可能であるが、HCC又はHCCが結晶化する前のゲル状沈殿物であるHCCの前駆体を100～500℃で加熱することによって得られる熱処理物は吸着剤として有効である。HCCは結晶性であり、X線回折法によって容易に同定することが可能であるが、この熱処理物は温度によって構造が変化し、100～200℃程度までは脱水しながらも結晶性を保持しているが、200～500℃では非晶質性となり、X線回折法によって特定化することはできない。本発明ではこれらいずれも吸着剤として使用可能であるが、200～500℃の範囲で加熱した非晶質の熱処理物が最も吸着能力に優れているため好ましい。

【0023】

【実施例】本発明を実施例により更に詳しく説明する。

【0024】実施例1

表1に示すアルミン酸アルカリ塩と炭酸塩とを水1リットルに溶解して調製した懸濁液と、表1に示す水酸化カルシウムを水1リットルに分散して調製したスラリーとを混合した後、60℃に加温し、4時間熟成し、熟成後、沈殿物をろ過し、水で洗浄し、60℃で乾燥して合成物を得た。得られた合成物を粉末X線回折法(XRD)により同定した。結果を表1に併記する。なお、比較のために、アルミン酸アルカリ塩、炭酸塩、及び水酸化カルシウムの各材料を同時に水に混合した結果を併記する。

【0025】＜使用材料＞

アルミン酸アルカリ塩 α ：アルミン酸ナトリウム、試薬1級、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 4.7\text{H}_2\text{O}$

アルミン酸アルカリ塩 β ：アルミン酸カリウム、試薬1級、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水和物

炭酸塩a：炭酸ナトリウム、試薬1級

炭酸塩b：炭酸ナトリウム、試薬1級、10水和物

炭酸塩c：炭酸水素ナトリウム、試薬1級

炭酸塩d：炭酸カリウム、試薬1級

炭酸塩e：炭酸リチウム、試薬1級

炭酸塩f：炭酸水素アンモニウム、試薬1級

水酸化カルシウム：試薬1級

水：水道水

【0026】

* * 【表1】

実験 No.	アルミン 酸アル カリ塩	炭酸塩	水酸化 カルシ ウム	CO ₂ / Al	Ca / Al	XRD	備 考
1-1	— 0.0	a 0.5	2	—	—	CaCO ₃	比較例
1-2	α 0.5	a 0.3	2	0.3	2	HCC	実施例
1-3	α 0.5	a 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
1-4	α 0.5	a 0.7	2	0.7	2	HCC	実施例
1-5	α 0.5	— 0.0	2	—	2	*1	比較例
1-6	α 0.5	a 0.5	0	0.5	0	*2	比較例
1-7	α 0.5	a 0.5	1	0.5	1	HCC	実施例
1-4	α 0.5	a 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
1-8	α 0.5	a 0.5	4	0.5	4	HCC	実施例
1-9	α 0.5	a 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
1-10	α 0.5	b 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
1-11	α 0.5	c 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
1-12	α 0.5	d 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
1-13	α 0.5	e 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
1-14	α 0.5	f 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
1-15	β 0.5	a 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
1-16	β 0.5	b 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
1-17	β 0.5	c 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
1-18	β 0.5	d 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
1-19	β 0.5	e 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
1-20	β 0.5	f 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
1-21	α 0.5	a 0.5	2	0.5	2	*3	比較例

アルミン酸アルカリ塩、炭酸塩、及び水酸化カルシウムはモル、
実験No. 1-21は各材料を同時に混合、XRDの*1は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、*2は生成物なし、*3はHCC、CaCO₃、及びハイドロガー
ネット

【0027】実施例2

表2に示す水酸化アルミニウムと炭酸塩とを水1リットルに溶解して調製した懸濁液と、表2に示す水酸化カルシウムを水1リットルに分散して調製したスラリーとをそれぞれ30分攪拌した後混合し、60℃に加温し、攪拌しながら24時間熟成し、熟成後、沈澱物を濾過し、水で洗浄し、60℃で乾燥して合成物を得た。得られた合成物をXRDにより同定した。結果を表2に併記する。なお、※

※比較のために、水酸化アルミニウム、炭酸塩、及び水酸化カルシウムの各材料を同時に水に混合した結果を併記する。

【0028】＜使用材料＞

水酸化アルミニウム：試薬1級

【0029】

【表2】

実験 No.	水酸化 アルミ ニウム	炭酸塩	水酸化 カルシ ウム	CO ₂ / Al	Ca / Al	X R D	備 考
2- 1	0	a 0.5	2	—	—	CaCO ₃	比較例
2- 2	1	— 0.0	2	—	2	*1	比較例
2- 3	1	a 0.3	2	0.3	2	H C C	実施例
2- 4	1	a 0.5	2	0.5	2	H C C	実施例
2- 5	1	a 0.7	2	0.7	2	H C C	実施例
2- 6	1	a 0.5	0	0.5	0	*4	比較例
2- 7	1	a 0.5	1	0.5	1	H C C	実施例
2- 4	1	a 0.5	2	0.5	2	H C C	実施例
2- 8	1	a 0.5	4	0.5	4	H C C	実施例
2- 9	1	a 0.5	2	0.5	2	H C C	実施例
2-10	1	b 0.5	2	0.5	2	H C C	実施例
2-11	1	c 0.5	2	0.5	2	H C C	実施例
2-12	1	d 0.5	2	0.5	2	H C C	実施例
2-13	1	e 0.5	2	0.5	2	H C C	実施例
2-14	1	f 0.5	2	0.5	2	H C C	実施例
2-15	1	a 0.5	2	0.5	2	*3	比較例

水酸化アルミニウム、炭酸塩、及び水酸化カルシウムはモル、
実験No. 2-15は各材料を同時に混合、X R Dの*1は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、*3はH C C、CaCO₃、及びハイドロガーネット、*4はAl
(OH)₃

【0030】実施例3

水酸化アルミニウム1モル、表3に示すアルカリ金属水
酸化物、及び炭酸塩a0.5 モルを水1リットルに溶解し
て調製した懸濁液と、水酸化カルシウム2モルを水1リ
ットルに分散して調製したスラリーとをそれぞれ30分攪
拌した後混合し、60℃に加温し、攪拌しながら3時間熟
成し、熟成後、沈澱物を濾過し、水で洗浄し、60℃で乾
燥して合成物を得た。得られた化合物をXRDにより同
定した。結果を表3に併記する。なお、比較のために、
水酸化アルミニウム、アルカリ金属水酸化物、炭酸塩、
及び水酸化カルシウムの各材料を同時に水に混合した場
合の結果を併記する。

【0031】＜使用材料＞

アルカリ金属水酸化物イ：水酸化ナトリウム、試薬1級
アルカリ金属水酸化物ロ：水酸化カリウム、試薬1級
アルカリ金属水酸化物ハ：水酸化リチウム、試薬1級

【0032】

【表3】

*

実験 No.	アルカリ 金属 水酸化物	CO ₂ / Al	Ca / Al	X R D	備 考
3- 1	イ 1	0.5	2	H C C	実施例
3- 2	ロ 1	0.5	2	H C C	実施例
3- 3	ハ 1	0.5	2	H C C	実施例
3- 4	イ 1	0.5	2	*3	比較例

アルカリ金属水酸化物はモル、実験No. 3- 4
は各材料を同時に混合、X R Dの*3はH C C、
CaCO₃、及びハイドロガーネット

【0033】実施例4

40 酸化アルミニウム0.5 モル、表4に示すアルカリ金属水
酸化物、及び炭酸塩を水1リットルに溶解して調製した
懸濁液と、表4に示す水酸化カルシウムを水1リットル
に分散して調製したスラリーとをそれぞれ30分攪拌した
後混合し、60℃に加温し、攪拌しながら24時間熟成し、
熟成後、沈澱物を濾過し、水で洗浄し、60℃で乾燥して
合成物を得た。得られた合成物をXRDにより同定し
た。結果を表4に併記する。なお、比較のために、酸化
アルミニウム、アルカリ金属水酸化物、炭酸塩、及び水
酸化カルシウムの各材料を同時に水に混合した結果を併
50 記する。

【0034】＜使用材料＞

*【0035】

酸化アルミニウム：試薬1級

*【表4】

実験 No.	アルカリ 金属 水酸化物	炭酸塩	水酸化 カルシ ウム	CO ₂ / Al	Ca / Al	XRD	備 考
4-1	- 0	a 0.5	2	0.5	2	*5	比較例
4-2	- 0	- 0.0	2	-	2	*1	比較例
4-3	イ 1	- 0.0	2	0.0	2	*1	比較例
4-4	イ 1	a 0.3	2	0.3	2	HCC	実施例
4-5	イ 1	a 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
4-6	イ 1	a 0.7	2	0.7	2	HCC	実施例
4-7	イ 1	a 0.5	0	0.5	0	*4	比較例
4-8	イ 1	a 0.5	1	0.5	1	HCC	実施例
4-5	イ 1	a 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
4-9	イ 1	a 0.5	4	0.5	4	HCC	実施例
4-10	イ 1	a 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
4-11	イ 1	b 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
4-12	イ 1	c 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
4-13	イ 1	d 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
4-14	イ 1	e 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
4-15	イ 1	f 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
4-16	ロ 1	a 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
4-17	ハ 1	a 0.5	2	0.5	2	HCC	実施例
4-18	イ 1	a 0.5	2	0.5	2	*3	比較例

アルカリ金属水酸化物、炭酸塩、及び水酸化カルシウムはモル、
実験No. 4-18は各材料を同時に混合、XRDの*1は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、*3はHCC、 CaCO_3 、及びハイドロガーネット、*4は $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、*5は CaCO_3 と Al_2O_3

【0036】実施例5

アルミン酸アルカリ塩 $\alpha 0.5$ モルと炭酸塩 $\alpha 0.7$ モルとを水1リットルに溶解して調製した懸濁液と、水酸化カルシウム2モルを水1リットルに分散して調製したスラリーとを混合したこと以外は実施例1と同様に合成したHCCを使用し、表5に示す各種吸着剤を調製し、吸着能力の確認試験を実施した。調製した吸着剤1gを、 0.5 mol/l の食塩水に浸漬し、マグネチックスターラーで攪拌しながら24時間放置した後、濾過して固液分離した。固相は付着した塩素イオンを除去するために、純水で十分に洗浄した。分離した液相の塩素イオン濃度と固相の同定を行った。結果を表5に併記する。

【0037】＜使用材料＞

吸着剤A：HCC

※

※吸着剤B：HCCの100℃熱処理物

吸着剤C：HCCの200℃熱処理物

吸着剤D：HCCの300℃熱処理物

吸着剤E：HCCの500℃熱処理物

吸着剤F：市販のハイドロタルサイト

吸着剤G：市販のハイドロタルサイトの300℃熱処理物

【0038】＜測定方法＞

液相分析：塩素イオン濃度、チオシアン酸アンモニウム滴定、フォルハルト法

固相分析：XRDで合成物の同定、SEM-EDSで塩素の元素分析

【0039】

【表5】

13

14

実験 No.	吸着剤	液相の塩素 イオン濃度 (g/l)	固 相 分 析		備 考
			X R D	SEM-BDS	
5-1	無添加	17.8	-	-	比較例
5-2	A	14.1	塩素含有物	塩素有	実施例
5-3	B	13.8	塩素含有物	塩素有	実施例
3-4	C	13.5	塩素含有物	塩素有	実施例
5-5	D	13.2	塩素含有物	塩素有	実施例
5-6	E	13.4	塩素含有物	塩素有	実施例
5-7	F	14.6	同定不能	塩素有	比較例
5-8	G	13.8	同定不能	塩素有	比較例

塩素含有物は塩素型ハイドロカルマイト($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

【0040】実施例6

純水1リットルに、0.1 N酢酸を滴下してpH4に調製した酢酸水溶液100 mlに、実施例5で調製した各種吸着剤1 gを入れ、30分攪拌した後、上澄み液のpHを測定した。結果を表6に示す。

【0041】＜使用材料＞

酢酸 : 試薬1級

【表6】

実験 No.	吸着剤	上澄み液の pH	備 考
6-1	無添加	4.0	比較例
6-2	A	5.8	実施例
6-3	B	6.2	実施例
6-4	C	6.5	実施例
6-5	D	7.0	実施例
6-6	E	6.7	実施例
6-7	F	5.8	比較例
6-8	G	6.4	比較例

* 【0042】実施例7

実施例5で調製した各種吸着剤1 gを純水100 mlに入れ、30分攪拌した後、固液分離し、固体を40℃で乾燥して重量増加量を測定した。また、併せて固体の同定をXRDにより行った。結果を表7に示す。

【0043】

【表7】

30

*

実験 No.	吸着剤	重量 増加量 (%)	X R D	備 考
7-1	A	4	HCC	実施例
7-2	B	3.3	HCC	実施例
7-3	C	4.5	HCC	実施例
7-4	D	5.4	HCC	実施例
7-5	E	5.5	HCC	実施例
7-6	F	3	ハイドロタルサイト	比較例
7-7	G	3.1	ハイドロタルサイト	比較例

【0044】

【発明の効果】本発明の合成方法は工業的に有益であり、合成に費やす時間が短く、効率が良く、得られるHCCの純度が高い等の効果を奏する。また、本発明のH

CC及びその熱処理生成物は酸、アニオン、及び水等の吸着剤として優れ、従来の吸着剤より安価であるため工業的に有益である。